

すれすれ入射 X 線回折法によるポリイミド薄膜表面の構造評価 Surface Structures of Polyimide Thin Films by Grazing Incidence X-ray Diffraction

小寺 賢^a, 馬路 哲^b, 夫 参悦^a, 鳥田 一哉^a, 杉岡 由梨^a, 和泉 篤士^c, 首藤 靖幸^c, 妹尾 政宣^c
Masaru Kotera^a, Satoshi Maji^b, Samyul Boo^a, Kazuya Torita^a, Yuri Sugioka^a, Atsushi Izumi^c,
Yasuyuki Shudo^c and Kazunobu Senoo^c,

^a神戸大学大学院工学研究科, ^b住ベリサーチ株式会社, ^c住友ベークライト株式会社
^aGRADUATE SCHOOL OF ENGINEERING, KOBE UNIV., ^bS.B.RESEARCH CO., LTD.,
^cSUMITOMO BAKELITE CO.,LTD.

入射 X 線と試料表面とのなす角度が微小角であるすれすれ入射 X 線回折法(GIXD)を用いることにより、膜厚を異にするポリイミド薄膜中の結晶性やイミド化反応率、残存溶媒量の膜厚依存性について検討を行った。この際、X 線入射角(α)を選択することにより、薄膜においてもその表面と薄膜全体を区別して評価することが可能となった。その結果、薄膜表面および薄膜全体ともに、結晶性における膜厚依存性は小さいと考えられた。しかし、全反射臨界角(α_c)については、薄膜化とともに大きくなったことから、薄膜中における試料密度の上昇が考えられた。

キーワード：ポリイミド薄膜、イミド化反応率、すれすれ入射 X 線回折法

背景と研究目的：

液晶ディスプレイの基本性能を決定づける最重要部材として液晶配向膜が挙げられ、現在では厚み約 50-100nm 程度のポリイミド薄膜が用いられている。このポリイミド系液晶配向膜には、①膜表面における高い結晶化度およびイミド化反応率、②前駆体ポリアミド酸溶液からポリイミドへの焼成プロセス低温化、③高い液晶配向制御性、などが要求される。①については、不純物による汚染防止や液晶の配向規制力とも相関性がある。つまり、膜表面において結晶化度が高いほど、液晶配向規制力は高くなることが既に報告されている。②については、高温焼成によるカラーフィルター顔料の変質防止のためである。

一般に高分子薄膜については、薄膜化とともに最表面領域においてはバルクと異なる構造・物性を有することが知られており、たとえば熱物性については大きな膜厚依存性を有する [1]。従って、液晶配向膜としてのポリイミド薄膜についても、膜全体としての構造・物性のみならず、特に薄膜でもその最表面（約数 nm の領域）における結晶性などを詳細に検討する必要がある。

本課題では、すれすれ入射 X 線回折法(GIXD)を用いることにより、膜厚を異にするポリイミド薄膜中の結晶性やイミド化反応率、残存溶媒量の膜厚依存性について検討を行った。

実験：

3,4,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride - *p*-phenylene diamine (BPDA-PPD)ポリアミド酸の *N*-メチル-2-ピロリドン溶液(3.5, 6.0wt%)を、4 インチシリコンウエハ (厚み:1mm) 上へスピコート法 (回転条件: 1000rpm, 10 秒 +4000rpm, 90 秒) により製膜し、60°C にて 30 秒間熱処理を行った。次いで、200°C および 400°C にて各温度 1 時間ずつ熱イミド化させた薄膜を測定試料に用いた。

GIXD 測定は、X 線エネルギー10keV にて行い、BL19B2 に設置されている HUBER 社製多軸回折計を用いて行った (図 1)。なお、

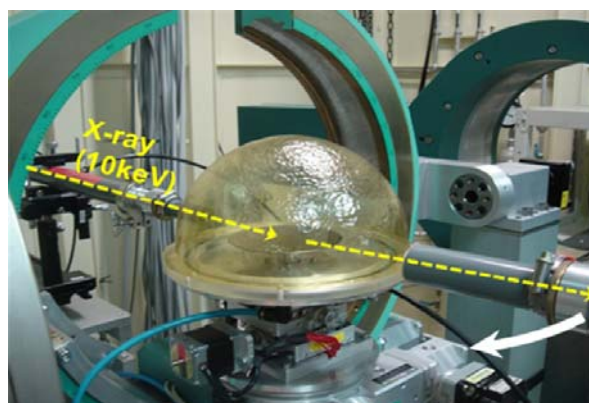


図 1. BL19B2 での測定セットアップ

空気散乱によるバックグラウンド低減を目的に、試料周りを He ガスにて置換した。予備測定として、反射率測定により試料の全反射臨界角(α_c)を求め、この前後の角度にて X 線入射角(α)を設定することにより、薄膜表面および薄膜全体からの結晶性に関する情報を得た。なお、試料面内の情報を得るために、試料面とほぼ平行な散乱ベクトルを捉えるように検出器 (シンチレーションカウンター) を面内方向にスキャンした。この際、検出器の出射角は α の値と等しくなるように設定した。

前駆体ポリアミド酸からポリイミドへのイミド化反応の確認は、透過法による赤外線吸収スペクトルによる測定により行った。フーリエ変換赤外線分光器 ((株) パーキンエルマー製, FT-IR4200) を用い、試料室内を乾燥空気により置換した状態で分解能 2cm^{-1} 、積算 200 回にて測定を行った。

結果および考察：

図 2 には、熱処理前後におけるポリアミド酸薄膜 (溶液濃度:6.0wt%) の赤外線吸収スペクトルを示した。1670 cm^{-1} 付近の amide I (C=O 伸縮振動) および 1550 cm^{-1} 付近の amide II (CNH 伸縮振動) の吸収が熱イミド化後では消滅し、イミド環に起因する 1780 cm^{-1} 付近の imide I (C=O 面内伸縮振動) および 1380 cm^{-1} 付近の imide II (CNC axial 伸縮振動) の吸収が新たに出現した[2]。また、溶液濃度 3.5wt% の薄膜試料についても同様の傾向を示した。これらのことから、薄膜試料についても 400°C まで熱処理を施すことにより最終的にイミド基が生成しており、目的とする BPDA-PPD タイプのポリイミドが生成していることが明らかとなった。

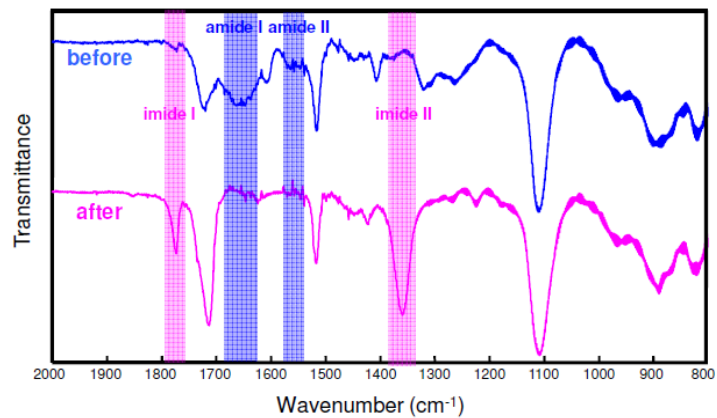


図 2. 熱処理前後におけるポリアミド酸薄膜 (溶液濃度:6.0wt%) の赤外線吸収スペクトル

図 3 には、製膜時における溶液濃度を異にしたポリイミド薄膜試料の X 線反射率プロフィールを示した。いずれの試料とも、薄膜表面において十分な全反射強度が得られたことから、X 線を薄膜表面において全反射条件を満たすように入射すれば、理論的に厚み数 nm の表面のみの情報を得ることが可能となる。また、溶液濃度を変化させることにより、Kiessig フリンジの周期は変化した。(株)リガク製 X 線反射率ソフトウェア GXRR を用いてプロフィールフィッティングさせた結果、膜厚は 38nm (3.5wt%) および 160nm (6.0wt%) であった。ただし、 α_c はそれぞれ 0.150deg. および 0.135deg. であり、膜厚が薄いほど α_c は大きくなった。ここで、薄膜中での密度分布は存在しないと仮定すると、この α_c より求めた薄膜密度はそれぞれ $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ および $1.34\text{g}/\text{cm}^3$ となり、薄膜化に伴い試料密度が大きくなっている。

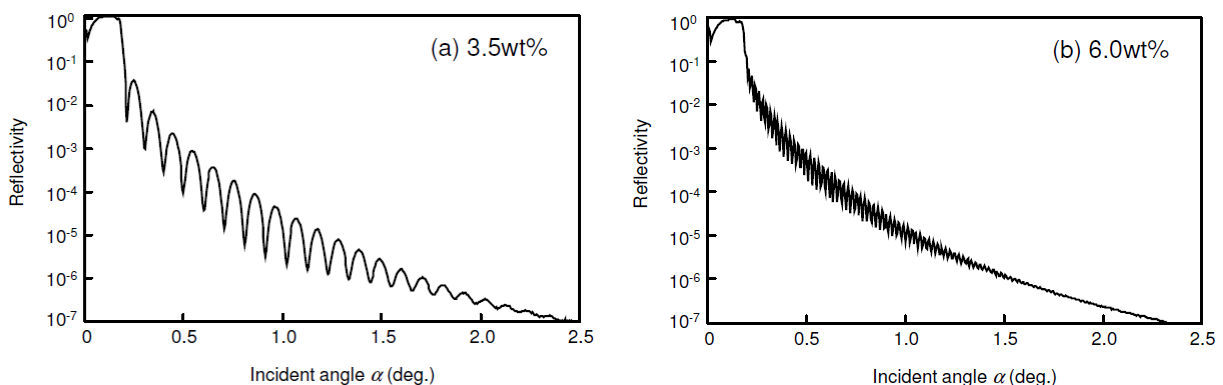


図 3. 製膜時の溶液濃度を異にするポリイミド薄膜の X 線反射率プロフィール (a)3.5wt%, (b)6.0wt%

ところで、前駆体ポリアミド酸からポリイミドへの熱イミド化過程においては、脱水反応を伴うイミド基の生成のみならず、結晶化や溶媒の蒸発などさまざまな現象が競争的に進行する。本実験のように低濃度の溶液から作製した試料では、最終的な熱処理温度が 400°C と用いる溶媒の沸点以上にも関わらず、高分子鎖との何らかの相互作用により試料中には溶媒が残存している [3,4]。このため、熱イミド化過程においては膜厚に依存した溶媒蒸発速度を有し、薄膜化とともに体積効果のため溶媒が蒸発しやすくなり、見かけ上密度が高くなったと考えられた。

図 4 には、膜厚を異にする薄膜試料について表面 (図 4(a)) および薄膜全体 (図 4(b)) からの面内回折プロフィールを示した。ここで、表面 (図 4(a)) については α_c 未満の角度で、薄膜全体 (図 4(b)) については α_c 以上の角度で X 線を入射させた。いずれも高次の子午線反射まで現れており、薄膜材料においても熱処理に伴うイミド化により結晶化していることが明らかとなった。また、表面およびバルクともに、結晶性 (結晶化度ならびに結晶格子面間隔) における膜厚の影響については有意差が見られなかった。しかしながら、いずれの膜厚とも薄膜全体に比較し表面においては 006, 0010, 0014 反射からの回折ピークがブロード化し、薄膜表面における結晶性の低下が考えられた。

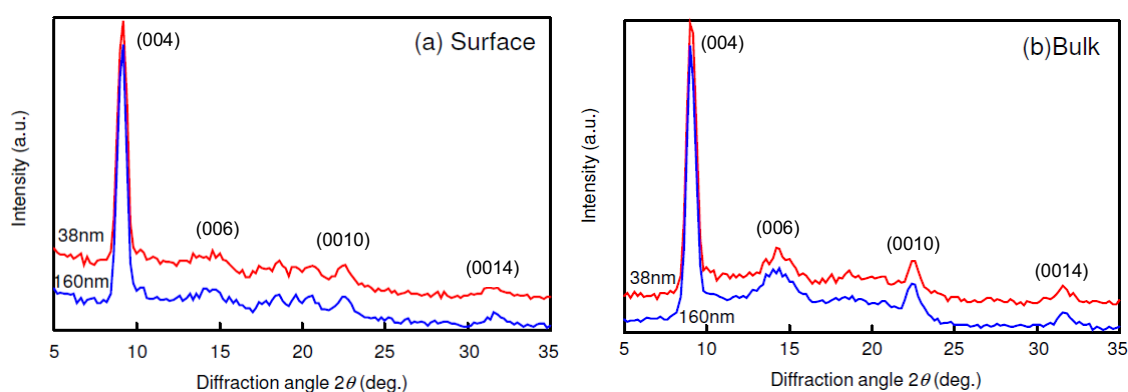


図 4. 膜厚を異にするポリイミド薄膜の面内 X 線回折プロフィール (a)表面, (b)薄膜全体

今後の課題 :

GIXD 法により、膜厚を異にする BPDA-PPD タイプのポリイミド薄膜について、その結晶性を評価した。その結果、薄膜表面および薄膜全体ともに、結晶性における膜厚の影響は小さいと考えられた。しかしながら、 α_c については膜厚が厚くなるほど小さくなったことから、薄膜中における試料密度が小さくなっていると考えられ、今後はイミド化反応率や残存溶媒量などの情報とともに、熱イミド化過程での *in-situ* 測定を行う予定である。

参考文献 :

- [1] C.B.Roth and J.R.Dutcher, *Eur. Phys. J. E.*, **12**, s01 (2003).
- [2] J.T.Young, W.H.Tsai and F.J.Boerio, *Macromolecules*, **25**, 887 (1992).
- [3] M.Kotera, T.Nishino and K.Nakamae, *Polymer*, **41**, 3615 (2000).
- [4] M.Kotera, T.Nishino and K.Nakamae, *Polymer*, **41**, 6913 (2000).